

**This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

**Defective images within this document are accurate representations of  
the original documents submitted by the applicant.**

**Defects in the images may include (but are not limited to):**

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

2/7/2  
DIALOG(R)File 352:Derwent WPI  
(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

012593832

WPI Acc No: 1999-399938/199934

Highly absorptive silicon dioxide for use as e.g. food absorbent - has specific ratio of pore volume to total pore volume in the pore distribution curve

Patent Assignee: SHIONOGI & CO LTD (SHIO )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 11157827	A	19990615	JP 97338077	A	19971121	199934 B

Priority Applications (No Type Date): JP 97338077 A 19971121

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 11157827	A		6	C01B-033/193	

Abstract (Basic): JP 11157827 A

NOVELTY - The ratio of the pore volume (Vc) (at pore peak radius plus or minus 1 nm) and total pore volume Vtotal of silicon dioxide in the pore distribution curve is 20% or more. Pore peak radius is the pore radius at a maximum of Delta Vp/ Delta Rp, where Delta Vp=pore volume and Delta Rp=maximum pore radius.

DETAILED DESCRIPTION - When silicon dioxide particles have a pore radius of 10 nm or more, the maximum value of Delta Vp/ Delta Rp in the pore distribution curve is more than 100 mm<sup>3</sup>/nm.g (where Delta Vp= pore volume and Delta Rp=maximum pore radius). The ratio of pore volume (Vc) (at pore peak radius plus or minus nm) and the total pore volume is 20% or more. Pore peak radius is the maximum pore radius at the maximum of Delta Vp/ Delta Rp.

USE - As a food absorbent, catalyst support, filler for papers, especially ink jet papers, desiccant, absorption purifier, for removing muddiness of edible oil, beer, refined sake etc..

ADVANTAGE - The silicon dioxide has good absorptivity and favourable pore dimensions.

DESCRIPTION OF DRAWING(S) - The figure shows the pore distribution curve of silicon dioxide and is a plot between pore peak radius (nm) and Delta Vp/ Delta Rp (mm<sup>3</sup>/nm.g).

Dwg.0/2

Derwent Class: D13; E36; F09; J04; S03

International Patent Class (Main): C01B-033/193

International Patent Class (Additional): B01J-020/10; B01J-021/08; B01J-032/00; C12H-001/04; G01N-030/48

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-157827

(43) 公開日 平成11年(1999) 6月15日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

F I

C 0 1 B 33/193

C 0 1 B 33/193

B 0 1 J 21/08

B 0 1 J 21/08

Z

G 0 1 N 30/48

G 0 1 N 30/48

E

K

// B 0 1 J 20/10

B 0 1 J 20/10

A

審査請求 未請求 請求項の数 9 F D (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平9-338077

(22) 出願日

平成9年(1997)11月21日

(71) 出願人 000001926

塩野義製薬株式会社

大阪府大阪市中央区道修町3丁目1番8号

(72) 発明者 親木 康高

兵庫県赤穂市正保橋町3-108

(72) 発明者 青木 恒人

兵庫県赤穂市宮前町5-2

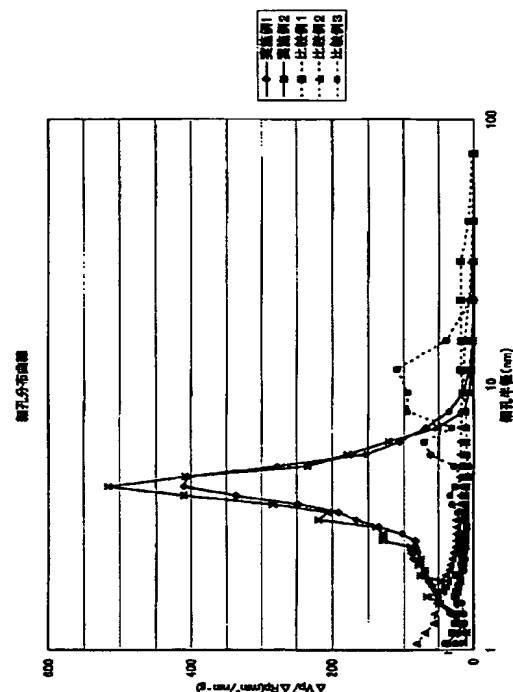
(74) 代理人 弁理士 小島 隆司 (外1名)

(54) 【発明の名称】 新規二酸化ケイ素

(57) 【要約】

【解決手段】 細孔分布曲線において、細孔半径10nm以下に $\Delta V_p / \Delta R_p$ 値(但し、 $V_p$ は細孔容積、 $R_p$ は細孔半径)の最大値を有し、その $\Delta V_p / \Delta R_p$ 値の最大値が $100 \text{ mm}^3 / \text{nm} \cdot \text{g}$ 以上であり、かつ全細孔容積に対して細孔ピーク半径( $\Delta V_p / \Delta R_p$ が最大値を示す細孔半径) $\pm 1 \text{ nm}$ の範囲に相当する細孔容積の割合が全細孔容積の20%以上である二酸化ケイ素。

【効果】 本発明の二酸化ケイ素は、吸着剤、充填剤等として優れた性能を有する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 細孔分布曲線において、細孔半径 10 nm 以下に  $\Delta V_p / \Delta R_p$  値（但し、 $V_p$  は細孔容積、 $R_p$  は細孔半径）の最大値を有し、その  $\Delta V_p / \Delta R_p$  値の最大値が  $100 \text{ mm}^3 / \text{nm} \cdot \text{g}$  以上であり、かつ全細孔容積に対して細孔ピーク半径（ $\Delta V_p / \Delta R_p$  が最大値を示す細孔半径） $\pm 1 \text{ nm}$  の範囲に相当する細孔容積の割合が全細孔容積の 20% 以上である二酸化ケイ素。

【請求項 2】 細孔分布曲線において、細孔半径 3～8 nm に  $\Delta V_p / \Delta R_p$  値（但し、 $V_p$  は細孔容積、 $R_p$  は細孔半径）の最大値を有し、その  $\Delta V_p / \Delta R_p$  値の最大値が  $200 \text{ mm}^3 / \text{nm} \cdot \text{g}$  以上であり、かつ全細孔容積に対して細孔ピーク半径（ $\Delta V_p / \Delta R_p$  が最大値を示す細孔半径） $\pm 1 \text{ nm}$  の範囲に相当する細孔容積の割合が全細孔容積の 20% 以上である請求項 1 記載の二酸化ケイ素。

【請求項 3】 細孔分布曲線において、細孔半径 3～5 nm に  $\Delta V_p / \Delta R_p$  値（但し、 $V_p$  は細孔容積、 $R_p$  は細孔半径）の最大値を有し、その  $\Delta V_p / \Delta R_p$  値の最大値が  $400 \text{ mm}^3 / \text{nm} \cdot \text{g}$  以上であり、かつ全細孔容積に対して細孔ピーク半径（ $\Delta V_p / \Delta R_p$  が最大値を示す細孔半径） $\pm 1 \text{ nm}$  の範囲に相当する細孔容積の割合が全細孔容積の 40% 以上である請求項 2 記載の二酸化ケイ素。

【請求項 4】 比表面積が  $300 \sim 500 \text{ m}^2 / \text{g}$  で、かつ細孔容積が  $0.8 \sim 1.4 \text{ ml} / \text{g}$  である請求項 1、2 又は 3 記載の二酸化ケイ素。

【請求項 5】 平均粒径が  $1 \sim 30 \mu\text{m}$  である請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項記載の二酸化ケイ素。

【請求項 6】 平均粒径が  $5 \sim 20 \mu\text{m}$  である請求項 5 記載の二酸化ケイ素。

【請求項 7】 5 重量% スラリーの pH が 8 以下である請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項記載の二酸化ケイ素。

【請求項 8】 吸油量が  $150 \text{ ml} / 100 \text{ g}$  以上である請求項 1 乃至 7 のいずれか 1 項記載の二酸化ケイ素。

【請求項 9】 ケイ酸濃度が 10 重量/容量% 以下のアルカリ金属ケイ酸塩水溶液と鉱酸とを反応させることにより得られた請求項 1 乃至 8 のいずれか 1 項記載の二酸化ケイ素。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、食品用吸着剤、クロマト用充填剤、触媒担体や紙用充填剤などとして使用した場合に、被吸着・保持成分の大きさに対して、選択的に吸着、保持する新規二酸化ケイ素に関する。

## 【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 従来、二酸化ケイ素はその比表面積の大きさ、細孔容積の大きさから乾燥剤、吸着精製剤、クロマト用充填剤、触媒担

体、紙用充填剤等の用途で汎用されている。二酸化ケイ素の細孔構造は 1 次粒子の大きさ、凝集程度によって決まり、各用途に適した細孔構造を持つ二酸化ケイ素が使用されている。上記用途に関する技術としては、例えば吸着精製剤として食用油の再生、ビール、ワイン、清酒等の濁り成分の除去剤、特殊紙用充填剤としてはインクジェット記録紙用の充填剤等が知られている。

【0003】 上記用途に関する技術においては、二酸化ケイ素の細孔構造に関わる物性として主に比表面積、細孔容積、平均細孔径が規定されている。

【0004】 例えば、ビール用の吸着精製剤としては、特開平 5-177132 号公報において、粒径が  $5 \sim 100 \mu\text{m}$ 、細孔容積が  $0.2 \sim 1.5 \text{ ml} / \text{g}$ 、比表面積が  $100 \sim 1000 \text{ m}^2 / \text{g}$  の薄片状、鱗片状、棒状の二酸化ケイ素が記載されている。また、食用油の再生剤として、例えば特開昭 62-100597 号公報において、劣化した食用油の再生方法として比表面積が  $300 \sim 800 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、細孔容積が  $0.3 \sim 2.0 \text{ ml} / \text{g}$ 、平均細孔直径が  $20 \sim 150 \text{ \AA}$  であるシリカゲルを接触処理する方法が記載されている。このように、いずれの用途においても比表面積、細孔容積、平均細孔径を規定しているものが多い。

【0005】 しかし、平均細孔径では細孔分布の形状が明確にはならず、その結果、上記範囲の物性値であっても、その性能を十分発現しないものも含まれていた。

【0006】 一方で、二酸化ケイ素の細孔分布のシャープさに関する技術として、特開平 9-143461 号公報に、蓄熱剤として二酸化ケイ素多孔体を使用することが記載されており、多孔体の細孔は細孔分布曲線における最大ピークを示す中心細孔直径が  $1 \sim 10 \text{ nm}$  の範囲にあり、多孔体の細孔容積の  $60 \sim 100\%$  が中心細孔直径  $\pm 40\%$  の範囲内にあることが記載されている。ただし、この技術では細孔容積の範囲の記載はない。

【0007】 また、特開平 9-30809 号公報には、BET 比表面積、細孔容積及び平均細孔径を所望の範囲に変化制御させるシリカゲルの製造方法であって、細孔分布がシャープなシリカゲルを得ることができる製造方法が記載されている。更に、細孔径分布でのピークのメジアン径を A、半値幅を B とすると、 $B/A$  が 0.6 以下、好ましくは 0.5 未満のシリカゲルが得られることが記載されているが、制御可能な比表面積、細孔容積、メジアン径の範囲が規定されていない。

【0008】 本発明の目的は、上記従来技術の二酸化ケイ素を超える優れた吸着性能を有し、吸着剤、充填剤としての高い特性を有する二酸化ケイ素を提供することにある。

## 【0009】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】 本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討を重ねた結果、アルカリ金属ケイ酸塩水溶液と鉱酸との反応にお

いて、アルカリ金属ケイ酸塩水溶液中のケイ酸濃度を 10 重量/容量 (w/v) % 以下としたある条件において得られた二酸化ケイ素が、細孔分布曲線において、細孔半径 10 nm 以下に  $\Delta V_p / \Delta R_p$  値 (但し、 $V_p$  は細孔容積、 $R_p$  は細孔半径) の最大値を有し、その  $\Delta V_p / \Delta R_p$  値の最大値が  $100 \text{ mm}^3 / \text{nm} \cdot \text{g}$  以上であり、かつ全細孔容積に対して細孔ピーク半径 ( $\Delta V_p / \Delta R_p$  が最大値を示す細孔半径)  $\pm 1 \text{ nm}$  に相当する細孔容積の割合が 20 % 以上であり、この性状を示す二酸化ケイ素が吸着剤、充填剤として使用した場合に優れた性能を示すことを知見した。

【0010】即ち、本発明にかかる二酸化ケイ素は、比表面積が  $300 \sim 500 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、細孔容積が  $0.8 \sim 1.4 \text{ ml} / \text{g}$  という一般的な物性値を有する二酸化ケイ素でありながら、細孔分布曲線において、細孔半径 10 nm 以下の領域に  $\Delta V_p / \Delta R_p$  値の最大値を有し、その最大値の  $\Delta V_p / \Delta R_p$  値が  $100 \text{ mm}^3 / \text{nm} \cdot \text{g}$  以上であり、かつ全細孔容積に対して細孔ピーク半径  $\pm 1 \text{ nm}$  に相当する細孔容積の割合が 20 % 以上であるという特徴を有している。この特徴は細孔分布がシャープであることを示しており、吸着剤、充填剤として用いた場合に優れた性能を示す。

【0011】以下、本発明について更に詳しく説明する。本発明の二酸化ケイ素は、細孔分布曲線において、細孔半径 10 nm 以下の範囲に  $\Delta V_p / \Delta R_p$  値の最大値を有し、その最大値の  $\Delta V_p / \Delta R_p$  値が  $100 \text{ mm}^3 / \text{nm} \cdot \text{g}$  以上であり、かつ全細孔容積に対して細孔ピーク半径  $\pm 1 \text{ nm}$  に相当する細孔容積の割合が 20 % 以上であるという特徴を有する二酸化ケイ素である。

【0012】ここで、 $\Delta V_p / \Delta R_p$  値の最大値が細孔半径 10 nm 以下にあることが本発明の目的を達成する上で重要である。10 nm を超えるところに  $\Delta V_p / \Delta R_p$  値の最大値があると、特に蛋白質等の高分子物質の吸着剤として用いる場合の性能が低下する。より好ましくは  $\Delta V_p / \Delta R_p$  値の最大値は  $3 \sim 8 \text{ nm}$ 、更に好ましくは  $3 \sim 5 \text{ nm}$  の範囲にあることが良い。この場合、 $\Delta V_p / \Delta R_p$  の最大値は  $3 \text{ nm}$  を越えたところにあることが望ましい。

【0013】次に、本発明の二酸化ケイ素は、その最大値の  $\Delta V_p / \Delta R_p$  値が  $100 \text{ mm}^3 / \text{nm} \cdot \text{g}$  以上である。  $100 \text{ mm}^3 / \text{nm} \cdot \text{g}$  未満の場合はこの細孔半径範囲の細孔容積が少なくなり、シャープさが損なわれ、吸着の選択性が低下するか、選択性は維持されても吸着量が低下する。より好ましくは、最大値の  $\Delta V_p / \Delta R_p$  値が  $200 \text{ mm}^3 / \text{nm} \cdot \text{g}$  以上、更に好ましくは  $400 \text{ mm}^3 / \text{nm} \cdot \text{g}$  以上である。

【0014】更に、本発明の二酸化ケイ素は、全細孔容積に対して細孔ピーク半径  $\pm 1 \text{ nm}$  に相当する細孔容積の割合が 20 % 以上、より好ましくは 40 % 以上である。20 % 未満の場合は、細孔分布のシャープさは損な

われ、吸着の選択性は低下する。

【0015】本発明の二酸化ケイ素は、BET 法による窒素吸着法での比表面積が  $300 \sim 500 \text{ m}^2 / \text{g}$  であり、細孔容積が  $0.8 \sim 1.4 \text{ ml} / \text{g}$  であることが好ましい。一般に二酸化ケイ素においては比表面積が小さくなると、細孔径及び細孔容積は大きくなり、細孔分布はブロードになる傾向がある。また、比表面積が大きくなると、細孔容積は小さくなり、細孔分布はシャープになる傾向がある。従って、  $300 \text{ m}^2 / \text{g}$  未満の場合は細孔分布のシャープさが損なわれるおそれがあり、  $500 \text{ m}^2 / \text{g}$  を超えると細孔分布はよりシャープになるが、細孔容積が小さくなり、吸着量が低下するおそれがある。

【0016】また、本発明の二酸化ケイ素は、その平均粒径が  $1 \sim 30 \mu \text{m}$ 、より好ましくは  $5 \sim 20 \mu \text{m}$  であることが好ましい。平均粒径が  $1 \mu \text{m}$  未満の場合には、吸着剤として使用した場合、二酸化ケイ素自身を除去することが困難になる場合が生じ、また  $30 \mu \text{m}$  を超えると、吸着性能が低下する場合が生じる。

【0017】更に、本発明の二酸化ケイ素は吸油量が  $150 \text{ ml} / 100 \text{ g}$  以上であることが好ましい。吸油量は紙用充填剤として使用した場合、媒体である水分や水溶性高分子の保持に必要であり、  $150 \text{ ml} / 100 \text{ g}$  未満では十分な性能が期待できない場合が生じる。

【0018】また更に、本発明の二酸化ケイ素は、5 重量%スラリーの pH が 8 以下、特に  $4 \sim 8$  であることが好ましい。pH が 8 より高い場合は、経時変化により比表面積の低下、細孔ピーク半径の増大をもたらすおそれがある。

【0019】本発明にかかる二酸化ケイ素は、アルカリ金属ケイ酸塩水溶液と鉱酸との中和反応による、いわゆる湿式法シリカの製法に準じた方法により得ることができる。この場合、アルカリ金属ケイ酸塩水溶液中のケイ酸濃度を 10 w/v % 以下、より好ましくは  $2 \sim 8 \text{ w} / \text{v} \%$  として反応を行うことが推奨される。

【0020】アルカリ金属ケイ酸塩としては、経済的見地から 3 号ケイ酸ナトリウムを使用することが好ましい。また、鉱酸としては同じく経済的見地から硫酸、塩酸が好ましい。鉱酸の濃度は  $6 \sim 16$  規定が好ましい。

【0021】上記アルカリ金属ケイ酸塩水溶液を加温し、所定濃度の硫酸を添加する。添加時の温度は  $50 \sim 100^\circ \text{C}$  が好ましい。必要ならば、硫酸を数回に分割して添加してもよい。最終の中和率は  $80 \sim 95 \%$  が好ましい。必要ならば、硫酸の添加終了後、  $80^\circ \text{C}$  以上に加熱することができる。反応終了後は pH を 5.5 以下、特に  $3 \sim 5$  に下げることが好ましい。

【0022】得られた二酸化ケイ素スラリーは、これを濾過、洗浄し、水に再分散すると共に、pH を 5.5 以下、特に  $3 \sim 5$  に再調整することが好ましい。その後、濾過、洗浄、乾燥により二酸化ケイ素を得、更に粉砕、

分級により所定粒度の二酸化ケイ素を得ることができる。

【0023】本発明の二酸化ケイ素は、従来より二酸化ケイ素が用いられている用途に使用することができ、特に吸着剤、触媒担体、充填剤として適している。吸着剤としては食用油、ビール、ワイン等の精製剤などとして使用でき、クロマト用充填剤、紙用充填剤等としても有効である。この場合、本発明の二酸化ケイ素は、分子量25000～50000程度の分子量を有する物質、特に蛋白質に対し特異的な吸着性能を有するものである。

【0024】

【発明の効果】本発明の二酸化ケイ素は、吸着剤、充填剤等として優れた性能を有する。

【0025】

【実施例】以下、実施例及び比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。なお、下記の例において、二酸化ケイ素の物性測定法及び蛋白質に対する吸着特性の測定法は下記の通りである。

【0026】二酸化ケイ素の物性測定法

【平均粒径】コールター（株）製コールターカウンターTA-II型粒度測定装置により100 $\mu$ mのアパーチャーを用いて粒度分布を測定し、そのメジアン径（50%径）を平均粒径とした。

【製品pH】試料5gをイオン交換水100mlに分散させ、一旦沸騰させた後、室温まで冷却し、スラリーのpHを測定した。

【比表面積】日本ベル（株）製全自動比表面積／細孔分布測定装置（BELSORP28）を用いて、窒素吸着法（BET法）により測定した。なお、試料の前処理は160℃で2時間、真空脱気した。（参考文献：S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, J. Amer. Chem. Soc., 60, 309（1938））

【細孔容積】前述のBELSORP28を用いて、窒素の吸着等温線を求め、JIS-K1150に準拠してドリモア・ヒールの解析法により細孔半径1～100nmの細孔容積を求めた。この数値を全細孔容積とした。また、細孔ピーク半径 $\pm 1$ nmの範囲の細孔容積は、同方法による細孔半径に対する積分値をプロットした曲線から求めた。

【細孔分布】前述のBELSORP28を用いて、窒素吸着法により細孔分布を測定した。細孔分布の計算は、ドリモア・ヒールの方法（D. Dollimore, G. R. Heal, J. Appl. Chem., 14, 109（1964））により解析を行った。なお、試料の前処理は160℃で2時間、真空脱気した。

【細孔ピーク半径】図1に示す各試料の細孔分布図より求めた。 $\Delta V_p / \Delta R_p$ の最大値を示す細孔半径である。

【平均細孔半径】

平均細孔半径（nm）

$$= 2000 \times (\text{細孔容積 (ml/g)} / \text{比表面積 (m}^2/\text{g)})$$

より算出した。

【吸油量】JIS-K-5101の方法で測定した。

【蛋白質の吸着特性】蛋白質を10v/v%エタノール水溶液に溶解し、蛋白質100ppmの溶液を調製した。この液に二酸化ケイ素を500ppm添加し、20分間攪拌した。濾過後、280nmでの吸光度を測定した。使用した蛋白質は、トリプシンインヒビター（分子量20100）、カルボニックアンハイドラーゼ（分子量30000）、牛血清アルブミン（分子量69000）、カタラーゼ（分子量230000）である。吸着率は以下の式より算出した。

$$\text{吸着率} = 100 - [(\text{二酸化ケイ素処理液の吸光度}) / (\text{二酸化ケイ素未処理液の吸光度})] \times 100$$

なお、図2に各試料の結果を示す。

【0027】【実施例1】ケイ酸濃度が6w/v%である3号ケイ酸ナトリウム水溶液75Lを60℃に加温し、攪拌下、12規定濃度の硫酸2.4Lを添加した。次に30分間攪拌し、12規定濃度の硫酸を0.70L添加した。更に10分間60℃で加熱した。次に12規定濃度の硫酸を0.53L添加し、更に30分間60℃で加熱した。pHを4.0に調整した後、スラリーを濾過、洗浄し、水に再分散した。pHを4.0に再調整した後、濾過、洗浄し、更に乾燥、粉碎、分級により所定の粒度のシリカを得た。得られたシリカの物性値及び蛋白質の吸着特性を表1に示した。

【0028】【実施例2】ケイ酸濃度が5w/v%である3号ケイ酸ナトリウム水溶液75Lを70℃に加温し、攪拌下、12規定濃度の硫酸2.0Lを添加した。次に30分間攪拌し、12規定濃度の硫酸を1.0L添加した。更に30分間加熱した。pHを4.0に調整した後、スラリーを濾過、洗浄し、水に再分散した。pHを4.0に再調整した後、濾過、洗浄し、更に乾燥、粉碎、分級により所定の粒度のシリカを得た。得られたシリカの物性値及び蛋白質の吸着特性を表1に示した。

【0029】【比較例1】ケイ酸濃度が11w/v%である3号ケイ酸ナトリウム水溶液50Lを60℃に加温し、攪拌下、12規定濃度の硫酸2.1Lを注加した。更に30分間攪拌した後、90℃に昇温した。再び12規定濃度の硫酸2.3Lを注加した。注加終了後、更に95℃で30分間攪拌した。pHを4.0に調整した後、濾過、洗浄し、水に再分散した。pHを4.0に再調整した後、更に乾燥、粉碎、分級により所定の粒度のシリカを得た。得られたシリカの物性値及び蛋白質の吸着特性を表1に示した。

【0030】【比較例2】ケイ酸濃度が7w/v%である3号ケイ酸ナトリウム水溶液50Lに硫酸ナトリウム

2.5kgを添加した後、40℃に加温し、攪拌下、12規定濃度の硫酸0.8Lを注加した。更に30分間攪拌した後、再び12規定濃度の硫酸1.6Lを注加した。注加終了後、濾過、洗浄し、水に再分散した。pHを4.0に再調整した後、更に乾燥、粉碎、分級により所定の粒度のシリカを得た。得られたシリカの物性値及び蛋白質の吸着特性を表1に示した。

【0031】〔比較例3〕ケイ酸濃度が19w/v%である3号ケイ酸ナトリウム水溶液20L及び12規定濃度の硫酸3.3Lを、予め60℃に加温しておいた水510

0Lに攪拌しながら、同時に30分間かけて添加した。添加中のpHは4～6であった。添加終了後、スラリーのpHを4に調整し、オートクレーブ中で200℃、60分間加熱した。冷却後、濾過、洗浄し、水に再分散した。pHを4.0に再調整した後、更に乾燥、粉碎、分級により所定の粒度のシリカを得た。得られたシリカの物性値及び蛋白質の吸着特性を表1に示した。

【0032】

【表1】

物性値	実施例		比較例		
	1	2	1	2	3
平均粒径 (μm)	6.0	10.0	6.8	5.5	7.6
5%スラリーのpH	5.8	6.2	5.7	6.0	6.4
比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	425	410	150	409	205
細孔分布	図1	図1	図1	図1	図1
全細孔容積 (ml/g) : Vtotal	1.10	1.08	0.80	0.43	0.95
細孔容積 (細孔ピーク半径±1nm, ml/g) : Vc*	0.54	0.65	0.03	0.05	0.14
Vc/Vtotal (%)	49	61	4	12	15
細孔ピーク半径 (nm)**	4.1	4.1	1.1	1.1	11.4
ΔVp/ΔRpの最大値 (mm <sup>3</sup> /nm・g)	410	520	40	80	100
平均細孔半径 (nm)	5.2	6.2	10.7	2.1	8.0
吸油量 (ml/100g)	155	160	235	230	205
トリプシンインヒビター (分子量20100) の吸着率 (%)***	15	20	30	23	10
カルボニックアンハイドラーゼ (分子量30000) の吸着率 (%)***	70	64	36	42	52
牛血清アルブミン (分子量69000) の吸着率 (%)***	26	21	34	40	44
カタラーゼ (分子量230000) の吸着率 (%)***	20	35	60	45	60

\* 細孔ピーク半径が2nm以下の場合は1.1nm以上の範囲で該当する範囲の細孔容積とした。

\*\* ΔVp/ΔRp値が最大値を示す細孔半径

\*\*\* 図2参照

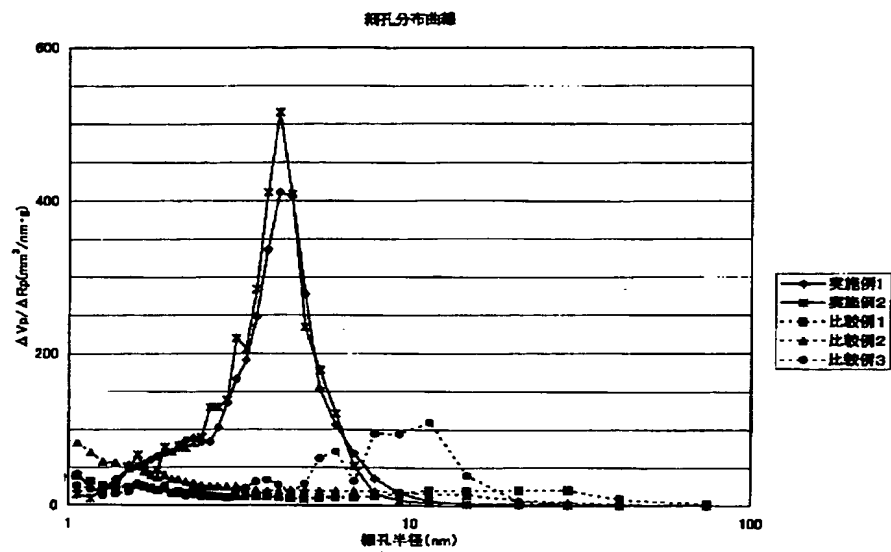
【0033】上記結果、特に図2の結果にみられるように、実施例の二酸化ケイ素は、特定の分子量を有する物質（蛋白質）に対し特異的な吸着特性を示すことが認められた。

【図面の簡単な説明】

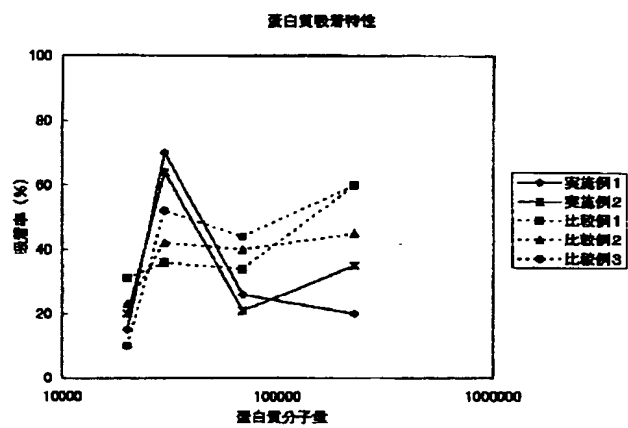
【図1】実施例、比較例の細孔分布図である。

【図2】実施例、比較例の各種蛋白質に対する吸着性能を示すグラフである。

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

B 0 1 J 32/00

C 1 2 H 1/04

識別記号

F I

B 0 1 J 32/00

C 1 2 H 1/04